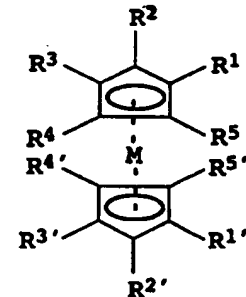



 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C07C 253/10, 255/07</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 99/07671</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 18. Februar 1999 (18.02.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/04851  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 4. August 1998 (04.08.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 33 682.5      4. August 1997 (04.08.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> FISCHER, Jakob [DE/DE]; Blumenstrasse 19, D-85414 Kirchdorf (DE). SIEGEL, Wolfgang [DE/DE]; Goethestrasse 34b, D-67117 Limburg-erhof (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> REITSTÖTTER, KINZEBACH UND PARTNER; Sternwartstrasse 4, D-81679 München (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING MIXTURES OF MONOOLEFINIC C <sub>5</sub> -MONONITRILES BY CATALYTIC HYDROCYANATION IN THE PRESENCE OF A CATALYST CONTAINING AT LEAST ONE METALLOCENE PHOSPHOR (III)-NICKEL-(0) COMPLEX  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GEMISCHEN MONOOLEFINISCHER C <sub>5</sub> -MONONITRILE DURCH KATALYTISCHE HYDROCYANIERUNG IN GEBENWART EINES KATALYSATORS, UMFASSEND WENIGSTENS EINEN METALLOCENPHOSPHOR (III)-NICKEL(0)-KOMPLEX  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a method for producing mixtures of monoolefinic C <sub>5</sub> -mononitriles with non-conjugated C=C- and C≡N bonding by means of the catalytic hydrocyanation of 1,3-butadiene or of a hydrocarbon mixture containing 1,3-butadiene, characterised in that the hydrocyanation takes place in the presence of a catalyst containing at least one metallocene phosphor (III)-nickel-(0) complex, said complex containing at least one monodentate or bidentate metallocene phosphor (III) ligand of general formula (I), or salts or mixtures thereof.  <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin-left: 20px;">(I)</div> </div>  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C <sub>5</sub> -Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung von 1,3-Butadien oder eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der wenigstens einen Metallocenphosphor(III)-Nickel(0)-Komplex umfaßt, welcher mindestens einen ein- oder zweizähligen Metallocenphosphor(III)liganden der allgemeinen Formel (I) oder Salze und Mischungen davon umfaßt.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile durch katalytische Hydrocyanierung in Gegenwart eines Katalysators, umfassend wenigstens einen Metallocenphosphor(III)-  
5 Nickel(0)-Komplex

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung  
10 von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches.

Zur großtechnischen Herstellung von Polyamiden (Nylons) besteht  
15 weltweit ein großer Bedarf an α,ω-Alkylendiaminen, welche dabei als ein wichtiges Ausgangsprodukt dienen. α,ω-Alkylendiamine, wie z. B. das Hexamethyldiamin, werden fast ausschließlich durch Hydrierung der entsprechenden Dinitrile gewonnen. Fast alle groß-  
technischen Wege zur Herstellung von Hexamethyldiamin sind da-  
20 her im wesentlichen Varianten der Herstellung des Adipodinitrils, von dem jährlich weltweit etwa 1,0 Mio. Tonnen produziert werden.

In K. Weissmerl, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4. Auflage, VCH Weinheim, S. 266 ff. sind vier prinzipiell unter-  
25 schiedliche Routen zur Herstellung von Adipinsäuredinitril beschrieben:

1. die dehydratisierende Aminierung der Adipinsäure mit Ammoniak  
30 in der Flüssig- oder Gasphase über intermediär gebildetes Diamid;
  2. die indirekte Hydrocyanierung des 1,3-Butadiens über die Zwischenstufe der 1,4-Dichlorbutene;
  3. die Hydridimerisierung von Acrylnitril in einem elektrochemischen Prozess; und  
35
  4. die direkte Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff.
- 40 Nach dem letztgenannten Verfahren erhält man in einer ersten Stufe durch Monoaddition ein Gemisch isomerer Pentennitrile, das in einer zweiten Stufe zu vorwiegend 3- und 4-Pentennitril isomerisiert wird. Anschließend wird in einer dritten Stufe durch anti-Markownikow-Cyanwasserstoffaddition an 4-Pentennitril das  
45 Adipinsäuredinitril gebildet. Die Umsetzung erfolgt dabei in der Flüssigphase in einem Lösungsmittel, wie z. B. Tetrahydrofuran, bei einer Temperatur im Bereich von 30 -

150 °C und drucklos. Dabei werden als Katalysatoren Nickelkomplexe mit Phosphin- bzw. Phosphit-Liganden und Metallsalz-Promotoren verwendet. An Metallocene gebundene komplexe Phosphinliganden zur Stabilisierung des Nickels werden in dem oben genannten Review 5 nicht beschrieben.

In "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 465 ff. wird allgemein die heterogen und homogen katalysierte Addition von Cyanwasserstoff an Olefine be-  
10 schrieben. Dabei werden vor allem Katalysatoren auf Basis von nicht-Metallocen-gebundenen Phosphin- und Phosphit-Komplexen des Nickels und Palladiums verwendet, die eine hohe Produktselektivität, verbesserte Umsätze und verringerte Reaktionszeiten ermöglichen. Zur Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Hydrocyanierung von Butadien werden vorwiegend Nickel(0)-Phosphitkatalysatoren, ggf. in Gegenwart einer Lewis-Säure als Promotor verwendet. Allgemein läßt sich die Reaktion in die drei Schritte gliedern:  
15 1. Synthese von Mononitrilen durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien; 2. Isomerisierung; 3. Synthese von Dinitrilen. Bei der Bildung des Monoadditionsproduktes erhält man ein Isomerengemisch aus 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril, wobei die Selektivität bezüglich des linearen 3-Pentennitrils in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator etwa 70 % oder weniger beträgt. Wird dieser erste Reaktionsschritt in Abwesenheit von Lewis-Säuren durchgeführt, so findet im allgemeinen keine Zweitaddition von Cyan-  
20 wasserstoff statt und das erhaltene Produktgemisch kann einer Isomerisierung unter Verwendung der gleichen Katalysatorsysteme wie im ersten Reaktionsschritt, diesmal gegebenenfalls in Gegenwart einer Lewis-Säure, wie z. B.  $ZnCl_2$ , als Promotor unterzogen werden. Dabei findet zum einen Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril und zum anderen die Isomerisierung von 3-Pentennitril zu den verschiedenen n-Pentennitrilen statt. In dieser Publikation ist erwähnt, daß das thermodynamisch stabilste Isomer, das 2-Pentennitril, bei dem die C,N-Dreifachbindung mit der C,C-Doppelbindung in Konjugation steht, die Reaktion  
35 inhibiert, da es als Katalysatorgift wirkt. Die gewünschte Isomerisierung zu 4-Pentennitril wird nur dadurch ermöglicht, daß 3-Pentennitril wesentlich schneller zu 4-Pentennitril als zu 2-Pentennitril isomerisiert wird.

40

Übliche Katalysatoren für die Hydrocyanierung von 1,3-Butadien sind vor allem die bereits genannten Nickel(0)-Phosphitkatalysatoren mit nicht-komplexmodifizierten Phosphitliganden.

45

Die EP-A-0 274 401 beschreibt ein Verfahren zur Hydrocyanierung von reinem Butadien unter Verwendung eines Nickelkatalysators, der eine Mischung aus Phenyl- und m,p-Tolyl-Phosphitliganden aufweist.

5

C.A. Tolman et al. beschreiben in Organometallics 1984, 3, S. 33 f. eine katalytische Hydrocyanierung von Olefinen durch Nickel(0)-Phosphit-Komplexe unter spezieller Berücksichtigung der Effekte von Lewis-Säuren auf die Cyanwasserstoffaddition.

10

In Advances in Catalysis, Band 33, 1985, Academic Press, Inc., S. 1 f. wird übersichtsartig die homogen Nickel-katalysierte Hydrocyanierung von Olefinen beschrieben. Dabei wird insbesondere auf mechanistische Aspekte bei der Monohydrocyanierung von Butadien zu isomeren Pentennitrilen, der Isomerisierung von 2-Methyl-3-butenitril zu 3-Pentennitril und der Zweitaddition von Cyanwasserstoff zur Herstellung von Adipodinitril eingegangen. Als Katalysatoren werden Nickel(0)-Komplexe, vorzugsweise mit Phosphitliganden, eingesetzt.

20

Übliche Phosphine, wie z. B. Triphenylphosphin oder 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan weisen bei der Hydrocyanierung von Olefinen keine oder nur eine geringe katalytische Aktivität auf.

25 Die WO 95/30680 beschreibt zweizählige Phosphin-Chelatliganden, bei denen die Phosphingruppen an Arylreste gebunden sind, die über zwei ortho-ständige Brücken annelliert sind. Dabei umfasst die erste Brücke ein O- oder S-Atom und die zweite Brücke ein O-, S- oder substituiertes N-, Si- oder C-Atom. Von den beiden Phosphinliganden befinden sich je einer an jedem Arylrest in ortho-Position zu der ersten Brücke. Diese zweizähligen Phosphinliganden eignen sich in Form ihrer Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren für die Hydroformylierung, Hydrierung, Polymerisation, Isomerisation, Carboxylierung, Kreuzkupplung, Metathese und die

30 Hydrocyanierung.

In J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, S. 2177 f. wird der Effekt des Bindungswinkels der zuvor genannten, zweizähligen Phosphinliganden auf die Aktivität und Selektivität bei der Nickel-katalysierten Hydrocyanierung von Styrol beschrieben.

40

In keiner der zuvor genannten Veröffentlichungen wird ein Verfahren zur katalytischen Hydrocyanierung unter Einsatz ein- oder mehrzählige Nickel(0)-Phosphor(III)komplexe beschrieben, bei denen die Phosphor(III)liganden ihrerseits kovalent an einen oder

45

beide der Cyclopentadienylliganden eines Metallocens gebunden sind.

Die EP-A 564 406 und die EP-A 612 758 beschreiben Ferrocenyldi-  
5 phosphine als Liganden für homogene Katalysatoren und die Verwen-  
dung dieser Katalysatoren für die enantioselektive Hydrierung.  
Bei diesen Liganden sind zwei Phosphingruppen in ortho-Stellung  
an den gleichen Cyclopentadienylliganden des Ferrocens gebunden,  
einer davon unmittelbar an den C<sub>5</sub>-Ring, der andere über eine sub-  
10 stituierte C<sub>1</sub>-Alkylengruppe. Die Rhodium- und Iridiumkomplexe mit  
diesen Liganden eignen sich als homogene enantioselektive Kataly-  
satoren zur Hydrierung von prochiralen Verbindungen mit Kohlen-  
stoff- oder Kohlenstoff-/Heteroatomdoppelbindungen. Der Einsatz  
dieser Katalysatoren für die Hydrocyanierung wird nicht beschrie-  
15 ben.

Katalysatoren für die asymmetrische Addition von Cyanwasserstoff  
an Alkene auf Basis von Übergangsmetall(0)-Komplexen sind bereits  
bekannt. So beschreibt das Aust. J. Chem., 1982, 35, S. 2041 f.  
20 die Verwendung von [(+)-(diop)]<sub>2</sub>Pd und [(+)-(diop)]<sub>2</sub>Ni ((+)-(diop)  
= (+)-(2S,3S)-(2,3-Isopropylidendioxybutan-1,4-diyl)bis(diphenyl-  
phosphin)) als Katalysatoren in der enantioselektiven Hydrocya-  
nierung.

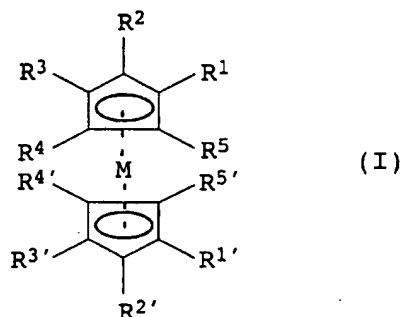
25 Im J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, S. 6325 f. wird das Verhältnis  
von elektronischer Asymmetrie der Liganden zu beobachteter Enan-  
tioselektivität bei der asymmetrischen Hydrocyanierung unter Ver-  
wendung von elektronisch unsymmetrischen Bis-3,4-diarylphospho-  
nit-Liganden auf der Basis von α-D-Fructofuranosiden beschrieben.

30 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Ver-  
fahren für die Hydrocyanierung zur Verfügung zu stellen, wobei  
die eingesetzten Katalysatoren insbesondere bei der Hydrocyanie-  
rung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen zur  
35 Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile mit  
nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung sowie bei der Erst- und  
Zweitaddition von Cyanwasserstoff zur Herstellung von Adipodini-  
tril eine hohe Selektivität und eine gute katalytische Aktivität  
aufweisen sollen.

40 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Aufgabe durch  
ein Verfahren gelöst wird, wobei man Katalysatoren einsetzt, die  
wenigstens einen Metallocenphosphor(III)-Nickel(0)-Komplex umfas-  
sen.

45

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung von 1,3-Butadien oder eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der wenigstens einen Metallocenphosphor(III)-Nickel(0)-Komplex umfaßt, welcher mindestens einen ein- oder zweizähligen Metallocenphosphor(III)liganden der allgemeinen Formel I



worin

R<sup>1</sup> für einen Rest der Formel PL<sub>2</sub> steht, wobei die Reste L gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

R<sup>1'</sup> für Wasserstoff, Alkyl oder einen Rest der Formel PL<sub>2</sub> steht, wobei die Reste L die zuvor angegebene Bedeutung besitzen,

R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, Cycloalkyl, Aryl oder Alkyl, welches durch ein Sauerstoffatom unterbrochen oder durch einen Rest der Formel NE<sup>1</sup>E<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, oder jeweils zwei der Substituenten R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und/oder R<sup>2'</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5'</sup> in benachbarten Positionen zusammen mit dem sie verbindenden Teil des Cyclopentadienylrings für einen aromatischen oder nichtaromatischen 5- bis 7-gliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen können, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter O, N und S, aufweisen kann,

M für Fe, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Mn, Cr oder V steht,

oder Salze und Mischungen davon,  
umfaßt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck 'Alkyl'  
5 geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es  
sich dabei um geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-, bevorzug-  
ter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- und besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen. Bei-  
spiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl,  
Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl,  
10 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl,  
1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl,  
2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Di-  
methylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethyl-  
butyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpro-  
15 pyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,  
1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpen-  
tyl, 1-Propylbutyl, Octyl.

Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine  
20 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclo-  
heptyl.

Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugs-  
weise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Alkylreste als  
25 Substituenten auf.

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xyl, Mesityl oder  
Naphthyl und insbesondere für Phenyl.

30 Substituierte Arylreste weisen als Substituenten, z. B. C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Al-  
kyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro oder Carboxyl  
auf. Dabei sind in der Regel 1, 2 oder 3 Substituenten bevorzugt.

Die Reste L der PL<sub>2</sub>-Gruppen sind verschieden oder vorzugsweise  
35 gleich. Geeignete Reste L sind z. B. C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl und C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cyclo-  
alkyl, welche durch eine, zwei oder drei der folgenden Gruppen:  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert sein können. Weitere geei-  
gnete Reste L sind z. B. Aryl, welches durch eine, zwei oder drei  
der folgenden Gruppen: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Triflu-  
40 ormethyl, Sulfo, Alkylsulfonyl, Carboxyl, Alkanoyloxy, Alkoxy-car-  
bonyl, Hydroxy, Nitro oder Cyano substituiert sein kann.

Vorzugsweise stehen die Reste L für Phenyl.

45 Wenn einer der Reste R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5</sup> oder R<sup>5'</sup> für Al-  
kyl steht, welches durch ein Sauerstoffatom in Etherbindung un-  
terbrochen ist, so können sie z. B. für 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxy-



ethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl und vorzugsweise für 2-Methoxyethyl stehen.

5

Wenn einer der Reste  $R^2$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^3$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$  oder  $R^{5'}$  für Alkyl steht, welches durch einen Rest der Formel  $NE^1E^2$  substituiert ist, so können sie z. B. für N,N-Dimethyl-aminomethyl, N,N-Dimethyl-aminoethyl, N,N-Diethyl-aminomethyl, N,N-Diethyl-aminoethyl

10 oder N,N-Dimethyl-aminopropyl stehen.

Wenn jeweils zwei der Substituenten  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und/oder  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{5'}$  in benachbarten Positionen zusammen mit dem sie verbindenden Teil des Cyclopentadienylrings für einen aromatischen oder nichtaromatischen, 5- bis 7-gliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen, der zusätzlich 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter O, N und S, aufweist, so können sie z. B. für Indenyl, Fluorenyl, Azulenyl etc. stehen.

20 Die beiden Cyclopentadienylringe des Metallocenphosphor(III)liganden der Formel I können in ekliptischer oder gestaffelter Konformation mit variierenden Konformationswinkeln vorliegen. Die Ebenen der Cyclopentadienylringe können z. B. in Abhängigkeit vom Zentralmetall, parallel oder gegeneinander geneigt sein. Die er-  
25 findungsgemäß eingesetzten Katalysatoren umfassen Metallocenphosphor(III)-Nickel(0)-Komplexe mit

a) Metallocenphosphor(III)liganden der Formel I, die nur einen Rest der Formel  $PL_2$  aufweisen,

30

b) zweizählige Metallocenphosphor(III)liganden der Formel I, die zwei Reste der Formel  $PL_2$  aufweisen und bei denen die zuvor genannten strukturellen Begebenheiten des Liganden der Formel I eine zweifache Koordinierung eines Übergangsmetalls ermöglichen, und

35

c) zwei- oder mehrzählige Metallocenphosphor(III)liganden der Formel I, bei denen ein Ligand über unterschiedliche Reste der Formel  $PL_2$  unterschiedliche Übergangsmetalle koordiniert, wobei kettenartige Metallocenphosphor(III)-Nickel(0)-Komplexe, z. B. in Sandwich-Struktur, resultieren können.

40

Ein nullwertiges Übergangsmetall kann dabei einen, zwei, drei oder vier Liganden der Formel I und gegebenenfalls weitere Liganden, die im folgenden beschrieben werden, koordinieren.

45

Das Zentralmetall des Metallocenphosphor(III)liganden steht vorzugsweise für Fe.

Nach einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens 5 fahrens werden Katalysatoren eingesetzt, worin

R<sup>1</sup> für einen Rest der Formel PL<sub>2</sub> steht, wobei die Reste L für Phenyl stehen,

10 R<sup>1'</sup> für Wasserstoff oder einen Rest der Formel PL<sub>2</sub> steht, wobei die Reste L unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, substituiertes Aryl und insbesondere für Phenyl stehen,

einer der Substituenten R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5</sup> oder R<sup>5'</sup>, vorzugsweise derjenige in α-Stellung zu R<sup>1</sup> oder R<sup>1'</sup>, für Wasserstoff oder Alkyl steht, welches gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochen oder durch einen Rest der Formel NE<sup>1</sup>E<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und für Alkyl stehen, und die übrigen Substituenten R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup>, 20 R<sup>4</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen.

R<sup>1'</sup> steht dann vorzugsweise für Wasserstoff oder einen Rest der Formel PL<sub>2</sub>, wobei die Reste L für Isopropyl, Cyclohexyl, Trifluor- 25 methyl-substituiertes Phenyl oder Phenyl stehen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Metallocenphosphinliganden der allgemeinen Formel I zusätzlich noch wenigstens einen weiteren Liganden, der 30 ausgewählt ist unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF<sub>3</sub> sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit- und Phosphitliganden 35 aufweisen, der ebenfalls ein-, zwei- oder mehrzählig ist und an das nullwertige Übergangsmetall koordiniert.

Nach einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Katalysatoren eingesetzt, die als Metallocenphosphor(III)ligand 40

1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen,

1,1'-Bis(dicyclohexylphosphino)ferrocen, oder

45

1,1'-Bis(diisopropylphosphino)ferrocen umfassen.

- Nach einer möglichen Ausführungsform umfasst der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator einen chiralen Metallocenphosphinliganden der allgemeinen Formel I, so dass er sich zur enantioselektiven Katalyse eignet. Im allgemeinen wird bei der enantioselektiven Katalyse eine bereits chirale oder prochirale Verbindung unter Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators umgesetzt, wobei Produkte mit einem enantiomeren Überschuss oder vorzugsweise enantiomerenreine Produkte erhalten werden.
- 10 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man mindestens einen Metallocenphosphinliganden der Formel I und Nickelpulver oder eine Nickelverbindung oder einen Nickelkomplex in einem inerten Lösungsmittel zur Reaktion bringen. Geeignete Nickelverbindungen sind dabei z. B. Verbindungen, in denen das Übergangsmetall eine Oxidationsstufe höher als 0 einnimmt, und die bei der Umsetzung mit dem Metallocenphosphor(III)liganden der Formel I, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels, in situ reduziert werden. Dazu zählen z. B. die Halogenide, bevorzugt die Chloride, die Acetate und die Acetylacetonate der zuvor genannten Übergangsmetalle. Zur Herstellung von Nickel(0)-Komplexen wird bevorzugt  $\text{NiCl}_2$  eingesetzt. Geeignete Reduktionsmittel sind z. B. Alkalimetalle, wie Na und K, und Aluminium sowie Trialkylaluminiumverbindungen.
- 25 Werden zur Herstellung der Metallocenphosphor(III)-Nickel(0)-Komplexe bereits Komplexverbindungen des Übergangsmetalls eingesetzt, so liegt in diesen das Übergangsmetall vorzugsweise bereits nullwertig vor. Bevorzugt werden zur Herstellung Komplexe mit Liganden eingesetzt, die den zuvor genannten, zusätzlichen Liganden der erfindungsgemäßen Komplexe entsprechen. In diesem Falle erfolgt die Herstellung durch teilweisen oder vollständigen Ligandenaustausch mit den zuvor beschriebenen Metallocenphosphor(III)-liganden der Formel I.
- 30 Nach einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Nickelkomplex Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0).
- Geeignete inerte Lösungsmittel zur Herstellung der Metallocenphosphor(III)-Nickel(0)-Komplexe sind beispielsweise Aromaten, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Ether, vorzugsweise Diethylether und Tetrahydrofuran, oder Halogenalkane, beispielsweise Dichlormethan, Chloroform, Dichlorethan und Trichlorethan. Die Temperatur liegt dabei in einem Bereich von  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt etwa bei Raumtemperatur.

Zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung kann ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch in Gegenwart eines der zuvor beschriebenen Katalysatoren umgesetzt werden. Vorzugsweise werden  
5 dabei Gemische mit einem hohen Anteil an linearen Pentennitrilen erhalten.

Zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile, die z.B. 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril enthalten und die  
10 als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung zur Adipodinitril geeignet sind, kann man reines Butadien oder 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische einsetzen.

Wird zur Herstellung von monoolefinischen C<sub>5</sub>-Mononitrilen nach dem  
15 erfindungsgemäßen Verfahren ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, so weist dieses vorzugsweise einen 1,3-Butadien-Gehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, auf.

20 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z.B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C<sub>4</sub>-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40 % auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile  
25 von im allgemeinen bis zu 5 % an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.

30 Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

C<sub>4</sub>-Schnitte werden gegebenenfalls von Alkinen, wie z. B. Propin oder Butin, von 1,2-Dienen, wie z. B. Propadien, und von Alkenen, wie z. B. Vinylacetylen, im wesentlichen befreit. Ansonsten werden u.U. Produkte erhalten, bei denen eine C=C-Doppelbindung in Konjugation mit der C≡N-Bindung steht. Aus "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Wein-  
40 heim, S. 479 ist bekannt, dass das bei der Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril entstehende, konjugierte 2-Pentennitril als ein Reaktionsinhibitor für die Zweitaddition von Cyanwasserstoff zu Adipinsäuredinitril wirkt. Es wurde festgestellt, daß die oben genannten, bei der Hydrocyanierung  
45 nes nicht vorbehandelten C<sub>4</sub>-Schnittes erhaltenen konjugierten Nitrile auch als Katalysatorgifte für den ersten Reaktionsschritt

der Adipinsäureherstellung, die Monoaddition von Cyanwasserstoff, wirken.

Daher entfernt man gegebenenfalls aus dem Kohlenwasserstoffgemisch solche Komponenten teilweise oder vollständig, die bei katalytischer Hydrocyanierung Katalysatorgifte ergeben, insbesondere Alkine, 1,2-Diene und Gemische davon. Zur Entfernung dieser Komponenten wird der C<sub>4</sub>-Schnitt vor der Addition von Cyanwasserstoff einer katalytischen Teilhydrierung unterzogen. Diese Teilhydrierung erfolgt in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, der befähigt ist, Alkine und 1,2-Diene selektiv neben anderen Dienen und Monoolefinen zu hydrieren.

Geeignete heterogene Katalysatorsysteme für die selektive Hydrierung umfassen im allgemeinen eine Übergangsmetallverbindung, z. B. auf einem inerten Träger. Geeignete anorganische Träger sind die hierfür üblichen Oxide, insbesondere Silicium- und Aluminiumoxide, Alumosilikate, Zeolithe, Carbide, Nitride etc. und deren Mischungen. Bevorzugt werden als Träger Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und deren Mischungen verwendet. Insbesondere handelt es sich bei den verwendeten heterogenen Katalysatoren um die in den US-A-4,587,369; US-A-4,704,492 und US-A-4,493,906 beschriebenen, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Weiterhin geeignete Katalysatorsysteme auf Cu-Basis werden von der Fa. Dow Chemical als KLP-Katalysator vertrieben.

Die Addition von Cyanwasserstoff an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch, z. B. einen vorbehandelten, teilhydrierten C<sub>4</sub>-Schnitt, kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Nach einer geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs kontinuierlich. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselkaskade oder ein Rohrreaktor verwendet.

Gemäß einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch semikontinuierlich.

Das semikontinuierliche Verfahren umfasst:

- a) Befüllen eines Reaktors mit dem Kohlenwasserstoffgemisch, gegebenenfalls einem Teil des Cyanwasserstoffs und einem gegebenenfalls in situ erzeugten, erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysator sowie gegebenenfalls einem Lösungsmittel,
- b) Umsetzung des Gemisches bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, wobei bei semikontinuierlicher Fahrweise Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist wird,
- c) Vervollständigung des Umsatzes durch Nachreagieren und anschließende Aufarbeitung.

Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann. Für die obigen Schritte gilt vorzugsweise folgendes zu beachten:

20

Schritt a):

Der druckfeste Reaktor wird vor Beginn der Reaktion mit dem teilhydrierten C<sub>4</sub>-Schnitt, Cyanwasserstoff einem Hydrocyanierungskatalysator sowie ggf. einem Lösungsmittel befüllt. Geeignete Lösungsmittel sind dabei die zuvor bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren genannten, bevorzugt aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, oder Tetrahydrofuran.

Schritt b):

Die Umsetzung des Gemisches erfolgt im allgemeinen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Dabei liegt die Reaktionstemperatur im allgemeinen in einem Bereich von etwa 0 bis 200°C, bevorzugt etwa 50 bis 150 °C. Der Druck liegt im allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 bis 200 bar, bevorzugt etwa 1 bis 100 bar, insbesondere 1 bis 50 bar, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 bar. Dabei wird während der Reaktion Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist, wobei der Druck im Autoklaven im wesentlichen konstant bleibt. Die Reaktionszeit beträgt etwa 30 Minuten bis 5 Stunden.

40

Schritt c):

Zur Vervollständigung des Umsatzes kann sich an die Reaktionszeit eine Nachreaktionszeit von 0 Minuten bis etwa 5 Stunden, bevorzugt etwa 1 Stunde bis 3,5 Stunden anschließen, in der kein Cyanwasserstoff mehr in den Autoklaven eingespeist wird. Die Temperatur wird in dieser Zeit im wesentlichen konstant auf der zuvor eingestellten Reaktionstemperatur belassen. Die Aufarbeitung er-

folgt nach gängigen Verfahren und umfaßt die Abtrennung des nicht umgesetzten 1,3-Butadiens und des nicht umgesetzten Cyanwasserstoffs, z. B. durch Waschen oder Extrahieren und die destillative Aufarbeitung des übrigen Reaktionsgemisches zur Abtrennung der  
5 Wertprodukte und Rückgewinnung des noch aktiven Katalysators.

Gemäß einer weiteren geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an das 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch diskontinuierlich.  
10 Dabei werden im wesentlichen die bei semikontinuierlichen Verfahren beschriebenen Reaktionsbedingungen eingehalten, wobei in Schritt b) kein zusätzlicher Cyanwasserstoff eingespeist, sondern dieser komplett vorgelegt wird.

15 Allgemein läßt sich die Herstellung von Adipinsäuredinitril aus einem Butadien-haltigen Gemisch durch Addition von 2 Moläquivalenten Cyanwasserstoff in drei Schritte gliedern:

1. Herstellung von C<sub>5</sub>-Monoolefingemischen mit Nitrilfunktion.  
20
2. Isomerisierung des in diesen Gemischen enthaltenen 2-Methyl-3-butenitrils zu 3-Pentennitril und Isomerisierung des so gebildeten und des in den Gemischen bereits aus Schritt 1 enthaltenen 3-Pentennitrils zu verschiedenen n-Pentennitrilen. Dabei soll ein möglichst hoher Anteil an 3-Pentennitril und ein möglichst geringer Anteil an konjugiertem und als Katalysatorgift wirksamen 2-Pentennitril und 2-Methyl-2-butenitril gebildet werden.  
25
- 30 3. Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Addition von Cyanwasserstoff an das in Schritt 2 gebildete 3-Pentennitril welches zuvor "in situ" zu 4-Pentennitril isomerisiert wird. Als Nebenprodukte treten dabei z. B. 2-Methyl-glutarodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 4-Pentennitril oder der anti-Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff  
35 an 3-Pentennitril und Ethylsuccinodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril auf.

Vorteilhafterweise eignen sich die erfindungsgemäß eingesetzten  
40 Katalysatoren auf Basis von Metallocenphosphor(III)liganden auch für die Stellungs- und Doppelbindungsisomerisierung in Schritt 2 und die Zweitaddition von Cyanwasserstoff in Schritt 3.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt das bei der Monoaddition von Cyanwasserstoff an  
45 das 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch erhaltene Mengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butenitril minde-

stens 5:1, bevorzugt mindestens 10:1, insbesondere mindestens 20:1. Daher kann dann im allgemeinen auf eine Aufteilung des Reaktionsverfahrens zur Herstellung von Adipodinitril in die drei Schritte: Monoaddition von Cyanwasserstoff an ein 1,3-Butadien-  
5 haltiges Kohlenwasserstoffgemisch; Isomerisierung; Addition von Cyanwasserstoff an in situ gebildetes 4-Pentennitril; verzichtet werden und die Addition von 2 Moläquivalenten Cyanwasserstoff an ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch als einstufiges Verfahren ausgelegt werden. Gegenstand der vorliegenden Er-  
10 findung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- I) ein wie zuvor beschrieben hergestelltes Gemisch von C<sub>5</sub>-Mononitrilen gegebenenfalls nach weiterer Aufarbeitung oder Isomerisierung katalytisch hydrocyaniert, oder  
15  
II) ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch in einem einstufigen Verfahren, ohne Aufarbeitung und Isomerisierung  
20 von C<sub>5</sub>-Mononitrilen, in Gegenwart eines Katalysators der Formel I katalytisch hydrocyaniert.

Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren nicht nur eine hohe Selektivität im Bezug auf die bei  
25 der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen erhaltenen Monoadditionsprodukte, sondern sie können bei der Hydrocyanierung auch mit einem Überschuss an Cyanwasserstoff versetzt werden, ohne dass es zu einer merklichen Abscheidung von inaktiven Nickel(II)-Verbindungen, wie z. B.  
30 Nickel(II)-Cyanid, kommt. Im Gegensatz zu bekannten Hydrocyanierungskatalysatoren auf Basis nicht-komplexer Phosphin- und Phosphitliganden eignen sich die Katalysatoren der Formel I somit nicht nur für kontinuierliche Hydrocyanierungsverfahren, bei denen ein Cyanwasserstoffüberschuss im Reaktionsgemisch im allge-  
35 meinen wirkungsvoll vermieden werden kann, sondern auch für semi-kontinuierliche Verfahren und Batch-Verfahren, bei denen im allgemeinen ein starker Cyanwasserstoffüberschuss vorliegt. Somit weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren und die auf ihnen basierenden Verfahren zur Hydrocyanierung im allgemeinen  
40 höhere Katalysatorrückführungsraten und längere Katalysatorstandzeiten auf als bekannte Verfahren. Dies ist neben einer besseren Wirtschaftlichkeit auch unter ökologischen Aspekten vorteilhaft, da das aus dem aktiven Katalysator mit Cyanwasserstoff gebildete Nickelcyanid stark giftig ist und unter hohen Kosten aufgearbei-  
45 tet oder entsorgt werden muss.



Neben der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen eignen sich die Katalysatoren der Formel I im allgemeinen für alle gängigen Hydrocyanierungsverfahren. Dabei sei insbesondere die Hydrocyanierung von Styrol und 3-Pentennitril  
5 genannt.

Die zuvor beschriebenen Katalysatoren können auch für die Isomerisierung von 2-Methyl-3-butenitril zu 3-Pentennitril eingesetzt werden. Katalysatoren, die chirale Metallocenphosphor(III)liganden der Formel I umfassen, eignen sich zur enantioselektiven Hydrocyanierung.  
10

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

15

#### Beispiele

Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

#### 20 Hydrocyanierung von 1,3-Butadien

In einem Glasautoklaven werden unter Argon bei Raumtemperatur 0,82 g Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), 3,32 g 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen und 10 ml Toluol miteinander vermengt, wobei  
25 sich der Reaktionsansatz sofort rot-braun färbt. Nach etwa 1 Stunde wird eine Mischung aus 16,2 g 1,3-Butadien in 40 g Toluol zugegeben. Der Glasautoklave wird fest verschlossen und die Reaktionsmischung auf 90 °C erhitzt, wobei sich ein Anfangsdruck von 3,4 bar einstellt. Über einen Zeitraum von 80 Minuten wird  
30 die Temperatur konstant bei 90 °C gehalten und eine Mischung aus 4,0 g frisch destillierter Blausäure in 30 ml Toluol kontinuierlich zudosiert. Danach ist der Druck auf 1,4 bar gefallen. Anschließend lässt man zur Vervollständigung der Reaktion noch 110 Minuten bei 90 °C nachreagieren. Zum Nachspülen des Reaktor-  
35 austrags wird Toluol verwendet. Der Verlauf der Reaktion wird über Druck- und Temperaturmessung verfolgt.

Bei einer anschließenden Cyanid-Bestimmung nach Volhard wird kein Cyanid detektiert, somit liegt ein praktisch vollständiger Cyan-  
40 wasserstoffumsatz vor.

GC-Analytik (Säule: 30 m Stabil-Wachs, Temperaturprogramm: 5 Minuten isotherm bei 50 °C, anschließendes Aufheizen auf 240 °C mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/min, Gaschromatograph: Hewlett Packard HP-5890) mit innerem Standard (Benzonitril): 75 % 3-Penten-  
45

nitril und 2-Methyl-3-butennitril, bezogen auf eingesetzten Cyanwasserstoff.

Verhältnis 3-Pentennitril : 2-Methyl-3-butennitril = 30:1.

5

Beispiel 2 (erfindungsgemäß):

Hydrocyanierung von 1,3-Butadien

- 10 In einem Glasautoklaven werden unter Argon bei Raumtemperatur 0,14 g Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), 1,65 g 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen und 10 ml Toluol miteinander vermenget, wobei sich der Reaktionsansatz sofort rot-braun färbt. Nach etwa 1 Stunde wird eine Mischung aus 16,2 g 1,3-Butadien in 40 g Toluol zugegeben. Der Glasautoklave wird fest verschlossen und die Reaktionsmischung auf 80 °C erhitzt, wobei sich ein Anfangsdruck von 3,4 bar einstellt. Über einen Zeitraum von 90 Minuten wird bei konstant 80 °C eine Mischung aus 4,0 g frisch destillierter Blausäure in 30 ml Toluol kontinuierlich zudosiert. Danach ist 20 der Druck auf 2,0 bar gefallen. Anschließend lässt man zur Vervollständigung der Reaktion noch 60 Minuten bei 80 °C nachreagieren. Zum Nachspülen des Reaktorausstrags wird Toluol verwendet. Der Verlauf der Reaktion wird über Druck- und Temperaturmessung verfolgt.

25

Bei einer anschließenden Cyanid-Bestimmung nach Volhard werden 0,004 Gew.-%, bezogen auf 120,1 g, Cyanid ermittelt. Somit liegt der Cyanwasserstoffumsatz bei 99,5 %.

- 30 GC-Analytik (Säule: 30 m Stabil-Wachs, Temperaturprogramm: 5 Minuten isotherm bei 50 °C, danach Aufheizen mit 5 °C/min auf 240 °C, Gaschromatograph: Hewlett Packard HP 5890) mit innerem Standard (Benzonitril): 81,7 % 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril, bezogen auf eingesetzten Cyanwasserstoff.

35

Verhältnis 3-Pentennitril : 2-Methyl-3-butennitril = 30:1.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß):

- 40 Hydrocyanierung von C<sub>4</sub>-Schnitt

Tabelle 1: Zusammensetzung des C<sub>4</sub>-Schnittes

45

	Verbindung	Vol.-%
5	1,3-Butadien	40,50
	cis-2-Buten	2,65
	trans-2-Buten	4,30
	Isobuten	30,20
	1-Buten	14,30
10	Isobutan	1,10
	n-Butan	2,90
	Propin	0,50
	Kohlendioxid	0,10
	Vinylacetylen	0,35

In einem Glasautoklaven werden unter Argon bei Raumtemperatur 0,41 g Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), 0,80 g 1,1'-Bis(diphenyl-  
 15 phosphino)ferrocen und 10 ml Toluol miteinander vermengt, wobei sich der Reaktionsansatz sofort rot-braun färbt. Nach etwa 1 Stunde wird eine Mischung aus 39 g C<sub>4</sub>-Schnitt mit einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 in 50 g Toluol zugegeben. Der Glasautoklave wird fest verschlossen und die Reaktionsmischung auf 80 °C  
 20 erhitzt, wobei sich ein Anfangsdruck von 3,9 bar einstellt. Über einen Zeitraum von 120 Minuten wird eine Mischung aus 4,0 g frisch destillierter Blausäure in 30 ml Toluol kontinuierlich zudosiert. Danach ist der Druck auf 2,5 bar gefallen. Anschließend lässt man zum Vervollständigen der Reaktion noch 120 Minuten bei  
 25 80 °C nachreagieren. Zum Nachspülen des Reaktionsaustrages wird Toluol verwendet. Der Verlauf der Reaktion wird über Druck- und Temperaturmessung verfolgt.

Bei einer anschließenden Cyanid-Bestimmung nach Volhard werden  
 30 0,01 % Cyanid, bezogen auf 134,1 g, detektiert. Somit liegt ein Cyanwasserstoffumsatz von 99,9 % vor.

GC-Analytik (Säule: 30 m Stabil-Wachs, Temperaturprogramm: 5 Minuten Isotherm bei 50 °C, danach Aufheizen mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/min auf 240 °C, Gaschromatograph: Hewlett Packard HP  
 35 5890) mit internem Standard (Benzonitril): 84,7 % 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril, bezogen auf eingesetzten Cyanwasserstoff.

40 Verhältnis 3-Pentennitril : 2-Methyl-3-butennitril = 23,8:1.

Beispiel 4 (Vergleich):

Hydrocyanierung mit Katalysator auf Basis von Triphenylphosphin

## 18

In einem Mini-Glasautoklaven werden unter Argon bei Raumtemperatur 6,0 g Toluol, 0,1 g Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) und 0,39 g Triphenylphosphin miteinander vermengt. Nach etwa 1 Stunde wird zuerst 2,0 g 1,3-Butadien und dann 1,0 g frisch destillierte 5 Blausäure zugegeben. Der Glasautoklave wird fest verschlossen und die Reaktionsmischung auf 80 °C temperiert und unter Eigendruck belassen. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden lässt man abkühlen und analysiert anschließend den Reaktionsauszug.

10 GC-Analytik (Säule: 30 m Stabil-Wachs, Temperaturprogramm: 5 Minuten Isotherm bei 50 °C, danach Aufheizen mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/min auf 240 °C, Gaschromatograph: Hewlett Packard HP 5890) mit innerem Standard (Benzonitril): 5,7 % 3-Pentennitril und 2-Butennitril, bezogen auf eingesetzten Cyanwasserstoff.

15

Verhältnis 3-Pentennitril : 2-Methyl-3-butenitril = 0,91:1.

20

183/iT/cb

25

30

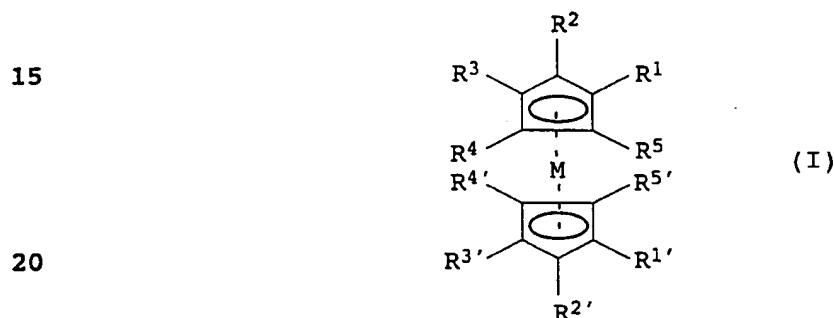
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer  
 5 C<sub>5</sub>-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung  
 durch katalytische Hydrocyanierung von 1,3-Butadien oder ei-  
 nes 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches, dadurch  
 gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart eines  
 Katalysators erfolgt, der wenigstens einen Metallocenphosphor(III)-Nickel(0)-Komplex umfaßt, welcher mindestens einen  
 10 ein- oder zweizähligen Metallocenphosphor(III)liganden der  
 allgemeinen Formel I



worin

- 25 R<sup>1</sup> für einen Rest der Formel PL<sub>2</sub> steht, wobei die Reste L  
 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cyclo-  
 alkyl oder Aryl stehen,
- 30 R<sup>1'</sup> für Wasserstoff, Alkyl oder einen Rest der Formel PL<sub>2</sub>  
 steht, wobei die Reste L die zuvor angegebene Bedeutung  
 besitzen,
- 35 R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup> unabhängig voneinander ausge-  
 wählt sind unter Wasserstoff, Cycloalkyl, Aryl oder Al-  
 kyl, welches durch ein Sauerstoffatom unterbrochen oder  
 durch einen Rest der Formel NE<sup>1</sup>E<sup>2</sup> substituiert sein kann,  
 wobei E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und  
 für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, oder jeweils zwei  
 40 der Substituenten R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und/oder R<sup>2'</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup>,  
 R<sup>5'</sup> in benachbarten Positionen zusammen mit dem sie ver-  
 bindenden Teil des Cyclopentadienylrings für einen aroma-  
 tischen oder nichtaromatischen 5- bis 7-gliedrigen Carbo-  
 oder Heterocyclus stehen können, der 1, 2 oder 3 Heteroa-  
 45 tome, ausgewählt unter O, N und S, aufweisen kann,

M für Fe, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Mn, Cr oder V steht,

oder Salze und Mischungen davon,  
umfaßt.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator der Formel I einsetzt, wobei M für Fe steht.

- 10 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator der Formel I einsetzt, worin

15  $R^1$  für einen Rest der Formel  $PL_2$  steht, wobei die Reste L für Phenyl stehen,

$R^{1'}$  für Wasserstoff oder einen Rest der Formel  $PL_2$  steht, wobei die Reste L für Phenyl stehen,

- 20 einer der Substituenten  $R^2$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^3$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$  oder  $R^{5'}$ , vorzugsweise derjenige in  $\alpha$ -Stellung zu  $R^1$  oder  $R^{1'}$ , für Wasserstoff oder Alkyl steht, welches gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochen oder durch einen Rest der Formel  $NE^1E^2$  substituiert sein kann, wobei  $E^1$  und  $E^2$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl stehen, und die übrigen  
25 Substituenten  $R^2$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^3$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$ ,  $R^{5'}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
30 gekennzeichnet, daß man einen Katalysator einsetzt, der einen Liganden der Formel I und zusätzlich wenigstens einen weiteren Liganden, ausgewählt unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern,  $PF_3$  sowie  
35 ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit- und Phosphitliganden aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
40 gekennzeichnet, daß der Metallocenphosphor(III)ligand der Formel I ausgewählt ist unter

1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen,

45 1,1'-Bis(diisopropylphosphino)ferrocen oder

## 1,1'-Bis(dicyclohexylphosphino)ferrocen.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Kohlenwasserstoffgemisch mit einem 1,3-Butadiengehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, einsetzt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch einen C<sub>4</sub>-Schnitt aus der Erdölverarbeitung einsetzt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung semikontinuierlich erfolgt, wobei man
- a) einen Reaktor mit dem Kohlenwasserstoffgemisch, einem, gegebenenfalls in situ erzeugten, Katalysator, gegebenenfalls einem Teil des Cyanwasserstoffs sowie gegebenenfalls einem Lösungsmittel befüllt,
- b) das Gemisch bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck umsetzt und Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs einspeist, und
- c) gegebenenfalls zur Vervollständigung des Umsatzes nachreagieren lässt und anschließend aufarbeitet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung diskontinuierlich erfolgt, wobei man in einem Verfahren nach Anspruch 8 die Gesamtmenge an Cyanwasserstoff in Stufe a) vorlegt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung bei einer Temperatur von 0 bis 200 °C, bevorzugt 50 bis 150 °C, insbesondere 70 bis 120 °C, erfolgt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung bei einem Druck von 1 bis 200 bar, bevorzugt 1 bis 100 bar, insbesondere 1 bis 50 bar und speziell 1 bis 16 bar erfolgt.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsumsatz, bezogen auf Cyanwasserstoff, mindestens 95 %, bevorzugt mindestens 97 %, insbesondere bevorzugt mindestens 99 % beträgt.
- 5
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Produktgemisch erhält, welches isomere Pentennitrile und Methylbutennitrile, wie 3-Pentennitril, 2-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-2-butennitril, 10 2-Methyl-3-butennitril umfasst.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril mindestens 5:1, bevorzugt mindestens 10:1, insbesondere mindestens 20:1, beträgt.
- 15
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zusätzlich zur Hydrocyanierung des 1,3-Butadiens auch zur Stellungs- und Doppelbindungsisomerisierung des Kohlenwasserstoffgemisches und/oder der monoolefinischen C<sub>5</sub>-Mononitrile eingesetzt wird.
- 20
16. Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril, dadurch gekennzeichnet, daß man ein gemäß den Ansprüchen 1 bis 14 hergestelltes Gemisch von C<sub>5</sub>-Mononitrilen, gegebenenfalls nach weiterer Aufarbeitung und/oder Isomerisierung katalytisch hydrocyanisiert.
- 25
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung des 1,3-Butadiens oder des 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches zur Herstellung von Adipodinitril einstufig, ohne separate Aufarbeitung und Isomerisierung von C<sub>5</sub>-Mononitrilen, erfolgt.
- 30
18. Verwendung von Katalysatoren, umfassend einen Liganden der Formel I, zur Hydrocyanierung und/oder Stellungs- und Doppelbindungsisomerisierung von Olefinen.
- 35

40

183/iT/cb

45



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04851

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C07C253/10 C07C255/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	B. CORNELIS; W. A. HERRMANN: "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds; Vol. 1: Applications" 1996, VCH, WEINHEIM NEW YORK BASEL CAMBRIDGE TOKYO XP002086595 cited in the application see page 465 - page 468 siehe insbesondere Seite 478 - Seite 480 ---	1-18
A	EP 0 274 401 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 13 July 1988 cited in the application see the whole document -----	1-18



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 1998

Date of mailing of the international search report

22/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zervas, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04851

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 274401 A	13-07-1988	US 4714773 A	22-12-1987
		CA 1304751 A	07-07-1992
		DE 3864523 A	10-10-1991
		JP 2550379 B	06-11-1996
		JP 63174962 A	19-07-1988
		KR 9511116 B	28-09-1995
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 98/04851

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C07C253/10 C07C255/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	B. CORNELIS; W. A. HERRMANN: "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds; Vol. 1: Applications" 1996, VCH, WEINHEIM NEW YORK BASEL CAMBRIDGE TOKYO XP002086595 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 465 - Seite 468 siehe insbesondere Seite 478 - Seite 480	1-18
A	EP 0 274 401 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 13. Juli 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-18

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Dezember 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zervas, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04851

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 274401 A	13-07-1988	US 4714773 A	22-12-1987
		CA 1304751 A	07-07-1992
		DE 3864523 A	10-10-1991
		JP 2550379 B	06-11-1996
		JP 63174962 A	19-07-1988
		KR 9511116 B	28-09-1995
-----			